

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
21 décembre 2000 (21.12.2000)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 00/77083 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷: C08K 5/00,
S55, C09K 3/10

(74) Mandataire: TROLLIET, Maurice; Rhodia Services,
Direction de la Propriété Industrielle, Centre de Recherches
de Lyon, Boîte postale 62, F-69192 Saint-Fons (FR).

(21) Numéro de la demande internationale:

PCT/FR00/01571

(81) États désignés (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID,
IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT,
LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL,
PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ,
UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(22) Date de dépôt international: 8 juin 2000 (08.06.2000)

(25) Langue de dépôt: français

(26) Langue de publication: français

(30) Données relatives à la priorité:
99/07648 11 juin 1999 (11.06.1999) FR

(84) États désignés (*régional*): brevet ARIPO (GH, GM, KE,
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen
(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU,
MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*): RHO-
DIA CHIMIE [FR/FR]; 25, quai Paul Doumer, F-92408
Courbevoie (FR).

Publiée:

— Avec rapport de recherche internationale.

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*): FRANCES,
Jean-Marc [FR/FR]; 1, rue des Flandres, F-69330
Meyzieu (FR). LOUBET, Olivier [FR/FR]; 84, rue du
Pensionnat, F-69003 Lyon (FR).

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrévia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING A SEALED RELEASE COATING APPLIED ON A CYLINDER-HEAD GASKET USING A SILICONE MATERIAL

(54) Titre: PROCÉDE DE REALISATION D'UN REVETEMENT ANTI-ADHERENT ET ETANCHE APPLIQUE SUR UN JOINT DE CULASSE, METTANT EN OEUVRE UN MATERIAU SILICONE

(57) Abstract: The invention concerns a method for producing a sealed impregnation and/or release coating of flat joints, in particular of cylinder-head gaskets such as composite seals, metallic joints and multi-layered steel joints. The invention uses a silicone composition necessarily comprising: at least a polyorganosiloxane A crosslinkable by cationic and/or radical process by appropriate crosslinking functional groups, for example of the alkenylether, acrylic, acrylate, epoxide and/or oxethane type; at least an initiator salt B selected among onium borates or an organometallic complex; and at least a reactive diluent C consisting in a non-organosilicon or organosilicon compound comprising in its structure at least a crosslinking functional group and optionally a secondary functional group different from the crosslinking functional group but capable of chemically reacting with a crosslinking functional group, for example of the hydroxyl, alkoxy and/or carboxyl type. In the method, the silicone composition may further contain different additives such as: a pigment D and/or a mineral filler E and/or a photosensitizer F and/or a stabilising amino compound G and/or an adherence promoter H.

(57) Abrégé: L'invention concerne un procédé de réalisation d'imprégnation et/ou de revêtement anti-adhérent et étanche de joints plats, en particulier de joints de culasse comme des joints composites, des joints métalliques et des joints multifeuilles métalliques. Le procédé selon l'invention met en oeuvre une composition silicone comprenant obligatoirement: au moins un polyorganosiloxane A réticulable par voie cationique et/ou radicalaire par l'intermédiaire de groupes fonctionnels de réticulation GFR appropriés, par exemple de type alcényléther, acrylique, acrylate, époxyde et/ou oxéthane; au moins un sel amorceur B choisi parmi les borates d'onium ou d'un complexe organométallique; et au moins un diluant réactif C consistant dans un composé organique non organosilicique ou organosilicique comportant dans sa structure au moins un GFR et éventuellement au moins un groupement fonctionnel secondaire GFS différent d'un GFR mais capable de réagir chimiquement avec un GFR, par exemple de type hydroxyle, alkoxy et/ou carboxyle. Dans le procédé, la composition silicone peut renfermer en outre différents additifs comme: un pigment D et/ou une charge minérale E et/ou un photosensibilisateur F et/ou un composé aminé stabilisant G et/ou un promoteur d'adhérence H.

WO 00/77083 A1

PROCEDE DE REALISATION D'UN REVETEMENT ANTI-ADHERENT ET
ETANCHE APPLIQUE SUR UN JOINT DE CULASSE, METTANT EN ŒUVRE
UN MATERIAU SILICONE

5 Le domaine général de la présente invention est celui de l'utilisation de compositions silicones réticulables, en vue de réaliser des matériaux réticulés, par exemple des élastomères, utiles notamment pour le jointoiment, l'étanchéification et l'anti-adhérence.

10 Plus précisément, l'invention concerne l'utilisation de compositions silicones réticulables pour le traitement de joints plats, notamment pour imprégner ou vernir (revêtir) les joints de culasse des moteurs à explosion. En d'autres termes, il s'agit de réaliser à l'aide de ces compositions silicones réticulables, des imprégnations de joints plats (joints de culasse) et/ou des revêtements anti-adhésifs à l'interface "*bloc*
15 *moteur/culasse*" de moteurs thermiques, ladite interface étant de préférence le joint de culasse en lui-même.

L'unité principale d'un moteur à combustion comprend différentes sous unités qui doivent être démontées pour permettre un accès à l'intérieur du moteur. L'une de ses sous-unités est la culasse. Les surfaces en contact entre la culasse et le bloc moteur (ou bloc cylindre) ne sont pas strictement parallèles et la finition de leur
20 état de surface ne peut être parfaite. Pour effacer ces irrégularités, il est nécessaire de placer un joint relativement souple entre la culasse et le bloc moteur pour absorber les imperfections de surface susvisées ainsi que pour assurer l'étanchéité des circulations croisées du liquide de refroidissement (eau + glycol + agent alcalin), de l'huile et des gaz en cours de combustion. Le joint de culasse a également pour rôle d'assurer la
25 cohésion de l'ensemble démontable "*bloc moteur/culasse*". Pour assumer ces rôles, le joint de culasse doit donc être capable d'exprimer au moins deux fonctions de base, à savoir : l'étanchéité et l'anti-adhérence.

Dans le cas où le matériau constitutif du joint de culasse est de nature poreuse (joint composite), il est nécessaire d'effacer au moins partiellement cette
30 porosité par imprégnation. Cela permet, d'une part, d'améliorer l'étanchéité du matériau vis-à-vis des fluides présents dans le moteur et, d'autre part, de lui conférer un certain degré de souplesse utile pour absorber la compression du joint lors du serrage de la culasse sur le bloc moteur.

De plus, au démontage de la culasse, le joint doit pouvoir être retiré
35 facilement sans adhérer aux surfaces des deux plans de joints. Cette fonction d'anti-

adhérence est procurée par les produits de vernissage qui sont appliqués sous forme de revêtement.

Les trois types les plus courants de joints de culasse sont les joints composites, les joints métalliques et les joints multifeuilles métalliques.

5 Le joint composite appelé aussi joint fibreux (ou soft) est utilisé pour les véhicules particuliers, les petites machines domestiques et les cycles à moteur. Il est constitué d'une plaque ou âme métallique intercalée entre deux plaques de composite à base de fibre organique (aramide) et de charge minérale (graphite). Le joint composite comprend également des sertissures, des anneaux de feu, souvent sur la
10 chambre d'explosion et un trottoir en élastomère silicone pour circonscrire les fuites possibles sur la surface.

Classiquement, ces joints composites sont soumis à des traitements d'imprégnation par trempage dans des résines silicones thermiques de polycondensation (résines hydroxylées catalysées à l'octoate de plomb) ou de
15 polyaddition (résines SiH/Si- vinyle catalysées au platine). Le vernissage du joint à l'aide de résines silicones (polyaddition et polycondensation) succède à l'imprégnation. Enfin, on dépose par sérigraphie le trottoir en élastomère silicone.

Le joint métallique est utilisé pour certains véhicules haut de gamme et pour les engins de travaux publics. Il existe également des inserts métal-élastomère-silicone du type élastomère vulcanisable à chaud EVC.
20

Le joint multifeuilles métallique, appelé plus communément MLS ("multi layered steel") est utilisé pour les véhicules particuliers et industriels. Il est constitué de feuillets métalliques recouverts chacun sur les deux faces d'un revêtement élastomère. Ces joints multifeuilles métallique MLS sont en fort développement.
25 Contrairement aux joints composites, il est à noter qu'ils ne sont soumis qu'à l'étape de traitement par vernissage avec l'élastomère.

Les MLS permettent de réduire la distorsion, d'améliorer le moment de torsion et donc le rendement des moteurs. Il en découle une consommation plus faible, une réduction des émissions polluantes et un coût plus faible. Au niveau de la
30 fabrication les MLS permettent un meilleur contrôle des dimensions et de l'épaisseur des joints, cela facilitant l'ajustement lors du montage. Grâce à leur résistance à l'explosion et à la corrosion, ces joints MLS donnent de meilleures performances que les joints à fibres composites.

Les imprégnants et vernis classiquement utilisés pour les joints composites
35 sont des compositions constituées d'huiles ou de résines silicones de faible viscosité, comportant des groupements fonctionnels SiOH ou SiH (US-A-4 720 316 ; EP-A-272 382), SiVinyl (DE-A-3 731 032 ; US-A-4 499 135), ou

de mélanges d'une huile ou résine silicone comportant des groupements fonctionnels SiH et d'une huile ou résine silicone comportant des groupements fonctionnels SiVinyle (DE-A-3 718 559 ; EP-A-471 979 ; DE-A-3 544 740), capables de réticuler à température élevée (généralement supérieure à 100° C) en présence d'un catalyseur métallique tel que les sels d'étain, de titane, de zirconium, de platine ou d'un peroxyde.

Les compositions à base d'huiles ou de résines silicones comportant des groupements fonctionnels SiOH, SiH, SiVinyle ou SiH/SiVinyle présentent généralement au moins un des inconvénients suivants :

- 10 - le mélange constitué par la matrice silicone et le catalyseur est instable à température ambiante (surtout en l'absence de solvant), cette instabilité se traduisant par une augmentation de viscosité, voire par une gélification du bain d'imprégnation ou de vernissage, ce qui nécessite un fréquent remplacement du bain d'imprégnation ou de vernissage ou un traitement en deux étapes ; par exemple les brevets US-A-4 720 316 et EP-A-272 382 préconisent la mise en oeuvre du catalyseur lors de la fabrication du carton, puis imprégnation du carton séché par une huile silicone à groupements SiH ;
- 15 - il est souvent nécessaire de disperser le mélange silicone + catalyseur dans un solvant organique afin d'augmenter la stabilité et diminuer la viscosité dudit mélange ; il en découle les inconvénients liés à l'utilisation de solvants (toxicité, prévoir des dispositifs de sécurité et de recyclage du solvant) ;
- 20 - le prix de revient des matières premières est élevé, notamment dans le cas des huiles ou des résines vinyliées associées éventuellement à des huiles ou résines à fonctions SiH et à un catalyseur au platine ; ces mélanges peuvent être très stables à température ambiante, notamment en présence d'un inhibiteur du platine, mais sont onéreux du fait de la mise en oeuvre d'huiles ou de résines vinyliées.

Dans la quête d'une nouvelle composition silicone pour le traitement de joints de culasse, ayant pour objectif de perfectionner les compositions connues sus-visées, il a été proposé d'utiliser une composition silicone réticulable par hydrosilylation et contenant un POS α,ω -diOH, un POS à motif SiH du type polyméthylhydrogénosiloxane ainsi que de l'éthynylcyclohexanol, ce dernier composé permettant de former des résines à fonction silanol ; le ratio SiH / SiOH du POS concerné étant de l'ordre de 10/1 à 30/1, la composition comprenant également un

catalyseur de polyaddition du type Karstedt (cf. demande de brevet français FR-A-2 697 532).

Même si une telle composition amène effectivement des améliorations, sur le plan de la stabilité, de la réactivité et de la souplesse d'emploi, il n'en reste pas moins que la réticulation propre à ce type de composition comporte une étape contraignante de chauffage à température élevée (160° C) pendant 5 à 10 minutes. Une telle étape est particulièrement pénalisante quant à la productivité d'un procédé industriel de traitement ou de revêtement de joints de culasse à l'aide de silicones. Il peut ainsi être, par exemple, nécessaire de recourir à l'utilisation d'appareillages sophistiqués et coûteux tels que de long tunnels de chauffage. Il apparaît donc que ces compositions silicones réticulables par polyaddition et utilisées pour le revêtement de joints de culasse n'apporte pas encore une solution entièrement satisfaisante au problème de la réalisation d'imprégnation et de traitement silicone de joints de culasse, qui répondent aux spécifications d'anti-adhérence et de compressibilité, de même qu'aux exigences de productivité et de rentabilité pour les productions à grande échelle.

La demande de brevet français N° 2 722 203 est relative à l'application d'un revêtement fluorosilicone réticulable sur un joint de culasse. Un tel revêtement est obtenu à partir d'une composition silicone réticulable sous l'effet de la chaleur, des UV ou d'un faisceau d'électrons, par hydrosilylation. Cette composition comprend un fluorosilicone vinylié, un POS porteur de motifs SiH, un catalyseur d'hydrosilylation au platine, un catalyseur de condensation du type peroxyde et éventuellement un solvant du type solvant halogéné, ester ou cétone. Le support sur lequel est susceptible d'être appliquée cette composition est décrit comme étant de préférence de nature silicone. Ce revêtement est plus spécifiquement destiné à réduire l'imperméabilité vis à vis de l'huile des joints de culasse. Il s'agit d'un revêtement relativement épais : 0,1 - 10 mm, qui se caractérise par un temps de réticulation relativement long (plusieurs minutes) et qui ne peut s'affranchir d'une activation par la chaleur pour la réticulation, même dans les cas où l'on utilise des UV. Ce revêtement connu n'est donc pas lui non plus satisfaisant en ce qui concerne les exigences liées à la production industrielle à grande échelle. Par ailleurs, le fait que la réticulation de cette composition fluorosilicone soit fondée sur un mécanisme d'hydrosilylation SiH/SiVi pose des problèmes de stabilité.

Le brevet américain N° 5 260 348 décrit également une composition silicone réticulable sous UV, selon un mécanisme de condensation. Une telle composition est utile pour la préparation de revêtement anti-adhérent ("release coating") notamment pour joints de culasse. Cette composition comprend un POS α ,

ω -diOH du type polydiméthylsiloxane ou polydifluoroalkylsiloxane, un agent de réticulation du type méthyl- ou éthyltriacétoxysilane ou méthyltribenzoxysilane, et un photoamorceur formé par un sel d'onium (iodonium) dont le contre-anion est BF_4^- ou SbF_6^- . Ces compositions silicones réticulables sous UV par condensation ne peuvent s'affranchir d'une activation thermique complémentaire pour obtenir des durées de réticulation raisonnables. Il va de soi que cela complique le procédé industriel. Le contre-anion le plus performant pour la réticulation sous UV, est le SbF_6^- , mais il se trouve qu'il présente l'inconvénient majeur de contenir un métal lourd, ce qui peut induire un problème de toxicité vis-à-vis de l'environnement.

S'agissant du vernissage des joints de culasse métalliques et notamment des joints multifeuilles MLS, on connaît, en pratique, des revêtements élastomères caoutchouc NBR ou des revêtements élastomères fluorés du type Viton[®].

Le NBR est un élastomère formé par un copolymère acrylonitrile-butadiène dont le principal inconvénient dans les applications joints de culasse est sa faible tenue thermique.

Le Viton[®] est un copolymère statistique de fluorure de vinylidène d'hexafluoropropène et de tétrafluoroéthylène. Les compositions de revêtement pour joints de culasse à base de Viton[®] comprennent également du talc ou du silicate de magnésium, du noir de carbone, une huile silicone non liée et des esters d'acides gras (plastifiants) et un agent de réticulation de type bis-phénol ou diamine. Il est à noter que la demande de brevet japonais JP-A-08/209113 concerne de tels vernis à base de Viton[®] pour joints de culasse multifeuilles métalliques. La réalisation de revêtements ou de vernis élastomères en Viton[®] implique une réticulation thermique de 2,5 à 15 minutes à une température de 200 à 250°C, suivie d'une post-vulcanisation de plusieurs heures à température élevée.

En outre l'application de la composition non réticulée de Viton[®] se fait par projection au pistolet d'une solution organique. Or, on sait que le recours à des solvants organiques pose des problèmes de sécurité et de toxicité. De plus, ce procédé est contraignant en ce qu'il ne permet pas de réaliser des films d'élastomère d'épaisseur supérieur à 12 μm . L'adhérence de ce revêtement élastomère à base de Viton[®] sur le métal reste perfectible. Enfin et surtout, le coût "matière et procédé" pour ces revêtements à base de Viton[®] reste relativement élevé.

La demande de brevet PCT/WO-A-98/29 498 concerne aussi bien les joints de culasse métalliques que les joints de culasse composites. L'invention objet de cette demande PCT est la réalisation d'imprégnation et/ou de revêtement pour joints de culasse, par mise en œuvre de composition silicone réticulable par voie cationique

sous activation et en présence de photoamorceurs spécifiques sélectionnés parmi les borates d'onium ou de complexes organométalliques dont les contre- anions borates comprennent au moins un bore lié à au moins un phényle substitué (Me, F). Le précurseur silicone liquide est un polydiméthylsiloxane substitué par des groupements fonctionnels de pontage par voie cationique par exemple de type époxy ou vinyloxy. Il s'est avéré que cette invention est perfectible au regard de certaines des spécifications formant le cahier des charges pour les revêtements ou vernis de joints de culasse et notamment les joints de culasse multifeuilles métalliques MLS. Ces spécifications sont rappelées ci-après :

- 10 - antiadhérence du bloc moteur et de la culasse sur le joint revêtu du film élastomère réticulé,
- adhésion de ce revêtement sur le support en particulier métallique constituant le joint,
- étanchéité,
- 15 - propriétés mécaniques (dureté - résistance à la rayure),
- résistance aux solvants,
- résistance aux fluides moteurs (huiles et liquides de refroidissement),
- tenue en température.

20 Force est donc de constater qu'en l'état actuel de la technique, il n'existe pas de revêtement élastomère étanche et anti-adhérent qui soit parfaitement bien adapté aux joints de culasse et plus particulièrement aux joints de culasse métalliques et plus précisément encore aux joints de culasse multifeuille métalliques MLS. Cette remarque vaut également pour les précurseurs liquides non réticulés de ces

25 revêtements élastomères.

Dans un tel contexte, l'un des objectifs essentiels de la présente invention est donc de proposer une composition silicone réticulable adaptée à l'imprégnation et/ou au revêtement de joints plats, notamment des joints de culasse (plus spécialement les joints métalliques MLS), qui remédient aux carences de l'art antérieur en satisfaisant mieux que ce dernier au cahier des charges susvisé et qui donne accès à un procédé de réalisation d'imprégnation et/ou de revêtement qui soit rapide, qui ne nécessite pas d'équipements sophistiqués, ni l'emploi de solvants toxiques et dangereux, ni de hautes températures et qui permette d'obtenir un revêtement silicone ou un vernis suffisamment adhérent sur le support du joint, suffisamment antiadhérent

30 vis-à-vis de la culasse et du bloc moteur, étanche, dur, résistant à la rayure, aux solvants et aux fluides moteurs, et de surcroît stable à la température.

35

Un autre objectif essentiel de l'invention est de trouver un procédé de réalisation d'imprégnation et/ou de revêtement de joint plat, notamment de joint de culasse, de préférence de joint de culasse MLS, qui soit économique, simple à mettre en œuvre, et qui permette d'obtenir un joint de culasse siliconé antiadhérent qui soit performant dans son environnement d'utilisation.

Un autre objectif essentiel de l'invention est de fournir un joint plat notamment un joint de culasse, de préférence un joint de culasse MLS, imprégné et/ou revêtu d'un silicone réticulé antiadhérent et compressible et présentant toutes les spécifications attendues et évoquées ci-dessus.

Une fois ces objectifs fixés, la demanderesse a eu le mérite de trouver, après de nombreuses études et expérimentations, que, de manière tout à fait surprenante et inattendue, il convient de mettre en œuvre, dans le procédé de réalisation d'imprégnation et/ou de revêtement, un polyorganosiloxane A, un amorceur B de type borate d'onium ou borate de complexe organométallique, ainsi qu'un diluant réactif C comprenant les mêmes groupements fonctionnels de réticulation que le POS A. Cette association ABC est essentielle pour la réalisation, notamment, d'excellents vernis silicones pour joints de culasse MLS.

D'où il s'ensuit que la présente invention concerne un procédé de réalisation d'imprégnation et/ou de revêtement anti-adhérent et étanche mis en œuvre à l'interface *bloc moteur/culasse* de moteurs et appliqué notamment sur des joints plats, en particulier des joints de culasse,

caractérisé en ce qu'il consiste essentiellement :

1 - à mettre en œuvre une composition silicone comprenant :

- A- 100 parties en poids d'au moins un polyorganosiloxane (POS) réticulable par voie cationique et/ou radicalaire et par l'intermédiaire de groupements fonctionnels de réticulation (GFR), ces GFR étant identiques ou différents entre eux et étant choisis parmi ceux comprenant au moins un motif fonctionnel de nature hétérocyclique ayant un ou plusieurs atomes électrodonneurs, de préférence O, S, N ou P, et/ou parmi ceux éthyléniquement insaturés et substitués par au moins un atome électrodonneur qui augmente la basicité du système π ;
- B - de 0,01 à 10, de préférence 0,1 à 5 parties en poids d'au moins un sel amorceur (PA) formé par un borate d'onium d'un élément des groupes 15 à 17 de la classification périodique [Chem. & Eng. News, vol 63, N° 5, 26 du 4 Février 1985] ou d'un complexe

organométallique d'un élément des groupes 4 à 10 de la classification périodique (même référence),

□ l'entité cationique dudit borate étant choisie parmi :

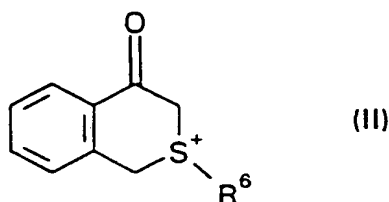
(1) - les sels d'onium de formule (I) :



formule dans laquelle :

- A représente un élément des groupes 15 à 17 tel que par exemple I, S, Se, P ou N ;
- R^1 représente un radical aryle carbocyclique ou hétérocyclique en C_6 - C_{20} , ledit radical hétérocyclique pouvant contenir comme hétéroéléments de l'azote ou du soufre ;
- R^2 représente R^1 ou un radical alkyle ou alkényle linéaire ou ramifié en C_1 - C_{30} ; lesdits radicaux R^1 et R^2 étant éventuellement substitués par un groupement alcoxy en C_1 - C_{25} , alkyle en C_1 - C_{25} , nitro, chloro, bromo, cyano, carboxy, ester, mercapto,
- n est un nombre entier allant de 1 à $v + 1$, v étant la valence de l'élément A,
- m est un nombre entier allant de 0 à $v - 1$ avec $n + m = v + 1$,

(2) - les sels d'oxoisothiochromanium possédant la formule :

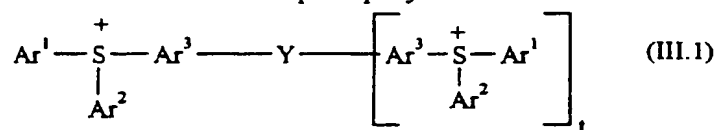


où le radical R^6 représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, en C_1 -

C_{20} ;

(3) - les sels de sulfonium dans lesquelles l'entité cationique comprend :

→ 3.1. au moins une espèce polysulfonium de formule III.1.

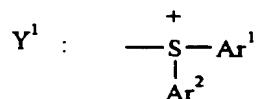


dans laquelle :

- les symboles Ar^1 , qui peuvent être identiques ou différents entre-eux, représentent chacun un radical monovalent phényle ou naphtyle, éventuellement substitué avec un ou plusieurs radicaux choisis parmi : un radical alkyle linéaire ou ramifié en C_1 - C_{12} , de préférence en C_1 - C_6 , un

radical alkoxy linéaire ou ramifié en C₁ - C₁₂, de préférence en C₁ - C₆, un atome d'halogène, un groupe -OH, un groupe -COOH, un groupe ester -COO-alkyle où la partie alkyle est un reste linéaire ou ramifié en C₁ - C₁₂, de préférence en C₁ - C₆, et un groupement de formule -Y⁴-Ar² où les symboles Y⁴ et Ar² ont les significations données juste ci-après,

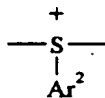
- les symboles Ar², qui peuvent être identiques ou différents entre eux ou avec Ar¹, représentent chacun un radical monovalent phényle ou naphthyle, éventuellement substitué avec un ou plusieurs radicaux choisis parmi : un radical alkyle linéaire ou ramifié en C₁-C₁₂, de préférence en C₁ - C₆, un radical alkoxy linéaire ou ramifié en C₁-C₁₂, de préférence en C₁ - C₆, un atome d'halogène, un groupe -OH, un groupe -COOH, un groupe ester -COO-alkyle où la partie alkyle est un reste linéaire ou ramifié en C₁-C₁₂, de préférence en C₁ - C₆,
 - les symboles Ar³, qui peuvent être identiques ou différents entre eux, représentent chacun un radical divalent phénylène ou naphtylène, éventuellement substitué avec un ou plusieurs radicaux choisis parmi : un radical alkyle linéaire ou ramifié en C₁-C₁₂, de préférence en C₁ - C₆, un radical alkoxy linéaire ou ramifié en C₁-C₁₂, de préférence en C₁ - C₆, un atome d'halogène, un groupe -OH, un groupe -COOH, un groupe ester -COO-alkyle où la partie alkyle est un reste linéaire ou ramifié en C₁-C₁₂, de préférence en C₁ - C₆,
 - t est un nombre entiers égal à 0 ou 1,
- avec les conditions supplémentaires selon lesquelles :
- + quand t = 0, le symbole Y est alors un radical monovalent Y¹ représentant le groupement de formule :



où les symboles Ar¹ et Ar² possèdent les significations données ci-avant,

+ quand t = 1 :

- ⊙ d'une part, le symbole Y est alors un radical divalent ayant les significations Y² à Y⁴ suivantes :
 - Y² : un groupement de formule :



où le symbole Ar^2 possède les significations données ci-avant,

- Y^3 : un lien valentiel simple,
- Y^4 : un reste divalent choisi parmi :



5

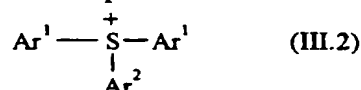
un reste alkylène linéaire ou ramifié en C_1 - C_{12} , de préférence en C_1 - C_6 , et un reste de formule $\text{—Si(CH}_3)_2\text{O—}$,

- ⊕ d'autre part, dans le cas uniquement où le symbole Y représente Y^3 ou Y^4 , les radicaux Ar^1 et Ar^2 (terminaux) possèdent, outre les significations données ci-avant, la possibilité d'être reliés entre eux par le reste Y' consistant dans Y'^1 un lien valentiel simple ou dans Y'^2 un reste divalent choisi parmi les restes cités à propos de la définition de Y^4 , qui est installé entre les atomes de carbone, se faisant face, situés sur chaque cycle aromatique en position ortho par rapport à l'atome de carbone directement relié au cation S^+ ;

10

15

- 3.2. et/ou au moins une espèce monosulfonium possédant un seul centre cationique S^+ par mole de cation et consistant dans la plupart des cas dans des espèces de formule :



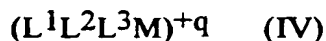
20

dans laquelle Ar^1 et Ar^2 ont les significations données ci-avant à propos de la formule (III.1), incluant la possibilité de relier directement entre eux un seul des radicaux Ar^1 à Ar^2 selon la manière indiquée ci-avant à propos de la définition de la condition supplémentaire en vigueur quand $t = 1$ dans la formule (II), faisant appel au

25

reste Y' ;

- (4) les sels organométalliques de formule (IV) :



formule dans laquelle :

- M représente un métal du groupe 4 à 10, notamment choisi parmi du fer, manganèse, chrome, cobalt,
- L^1 représente 1 ligand lié au métal M par des électrons π , ligand choisi parmi les ligands η^3 -alkyl, η^5 -cyclopentadiényl et η^7 -cycloheptatriényl et les composés η^6 -aromatiques choisis parmi les ligands η^6 -benzène éventuellement substitués et les composés

30

ayant de 2 à 4 cycles condensés, chaque cycle étant capable de contribuer à la couche de valence du métal M par 3 à 8 électrons π ,

- L^2 représente un ligand lié au métal M par des électrons π , ligand choisi parmi les ligands η^7 -cycloheptatriényle et les composés η^6 -aromatiques choisis parmi les ligands η^6 -benzène éventuellement substitués et les composés ayant de 2 à 4 cycles condensés, chaque cycle étant capable de contribuer à la couche de valence du métal M par 6 ou 7 électrons π ,

- L^3 représente de 0 à 3 ligands identiques ou différents liés au métal M par des électrons σ , ligand(s) choisi(s) parmi CO et NO_2^+ ; la charge électronique totale q du complexe à laquelle contribuent L^1 , L^2 et L^3 et la charge ionique du métal M étant positive et égale à 1 ou 2 ;

- l'entité anionique borate ayant pour formule :



formule dans laquelle :

- a et b sont des nombres entiers allant pour a de 0 à 3 et pour b de 1 à 4 avec $a + b = 4$,

- les symboles X représentent :

- * un atome d'halogène (de préférence chlore, fluor) avec $a = 0$ à 3,

- * une fonction OH avec $a = 0$ à 2,

- les symboles R sont identiques ou différents et représentent :

- ▷ un radical phényle substitué par au moins un groupement électroattracteur tel que par exemple OCF_3 , CF_3 , NO_2 , CN et/ou par au moins 2 atomes d'halogène (fluor tout particulièrement) ce lorsque l'entité cationique est un onium d'un élément des groupes 15 à 17,

- ▷ un radical phényle substitué par au moins un élément ou un groupement électroattracteur, notamment un atome d'halogène (fluor tout particulièrement), CF_3 , OCF_3 , NO_2 , CN, et ce lorsque l'entité cationique est un complexe organométallique d'un élément des groupes 4 à 10,

- ▷ un radical aryle contenant au moins deux noyaux aromatiques tel que par exemple biphenyle, naphthyle, éventuellement substitué par au moins un élément ou un groupement électroattracteur

- notamment un atome d'halogène (fluor tout particulièrement), OCF_3 , CF_3 , NO_2 , CN , quelle que soit l'entité cationique ;
- 5 -C- 1 à 50, de préférence 1 à 35 parties en poids d'au moins un diluant réactif consistant dans un composé organique non organosilicique ou organosilicique comportant dans sa structure au moins un GFR tel que défini supra, et éventuellement au moins un groupement fonctionnel secondaire (GFS) différent d'un GFR, mais capable de réagir chimiquement avec un GFR ;
- 10 -D- 0 à 10, de préférence 0,1 à 5 parties en poids d'au moins un pigment, de préférence un pigment noir, et plus préférentiellement encore le noir de carbone;
- E- 0 à 100, de préférence 0 à 50 parties en poids d'une charge de nature minérale ;
- 15 -F- 0 à 10, de préférence 0,01 à 1 partie en poids d'au moins un photosensibilisateur, de préférence sélectionné parmi les composés (poly)aromatiques (éventuellement métalliques) et/ou les composés hétérocycliques ;
- G- 0 à 10^{-2} , de préférence 10^{-5} à 10^{-2} partie en poids d'un stabilisateur consistant dans au moins un agent aminé stabilisant,
- 20 -H- 0 à 5, de préférence 0 à 2 parties en poids d'un promoteur d'adhérence de préférence choisi parmi les silanes alcoxylés et/ou époxydés;
- 2 - à appliquer cette composition sur un support (interface bloc moteur/culasse ou joint plat de culasse), et
- 25 3 - à faire réticuler la composition appliquée par activation photochimique et/ou thermique et/ou sous un faisceau d'électrons.
- Cette invention est un perfectionnement de celle selon la demande WO-A- 98/29 498 dans laquelle on met en oeuvre une composition silicone réticulable par voie cationique comprenant un polyorganosiloxane POS A et un amorceur B,
- 30 mais exempte du diluant C porteur de groupement(s) fonctionnel(s) GFR et éventuellement GFS.
- Cette combinaison ABC est source de résultats avantageux et inattendus pour l'imprégnation et/ou le vernissage de joints plats, notamment de joints de culasse, en termes d'antiadhérence, d'adhésion sur le support (de préférence métallique) du
- 35 joint d'étanchéité, de propriétés mécaniques, de résistance aux solvants et aux fluides moteurs et de tenue à la température.

Dans cette combinaison ABC, l'amorceur B se singularise par sa nature borate d'onium ou borate de sel organométallique avec un contre-anion borate du genre borophényle substitué par des groupements électroattracteurs, par exemple fluorés. Entre outre la composition liquide non réticulée utilisée dans le procédé selon l'invention est dotée d'une excellente stabilité à la conservation. Sa viscosité reste faible malgré la présence de l'amorceur. Cette stabilité s'observe pendant plusieurs jours, voire plusieurs mois après réalisation de la composition pour autant que celle-ci soit stockée à l'abri de la lumière. Cette composition liquide précurseur est également dotée d'une très bonne réactivité à température ambiante.

La composition silicone liquide non réticulée ABC, contenant éventuellement D et/ou E et/ou F et/ou G et/ou H, est facile à manipuler. Sa viscosité peut être modulée dans une large mesure en modifiant la masse molaire de l'huile POS A porteur de GFR et/ou du diluant C porteur de GFR et éventuellement de GFS, la concentration en amorceur B, de même que le ratio molaire GFR/POS A et (GFR + éventuellement GFS)/diluant C. Par ailleurs, il est à noter que la composition silicone liquide non réticulée ne comprend pas, de manière obligatoire, de solvant organique toxique et dangereux.

Le procédé selon l'invention est économique, simple, rapide et donc in fine productif et rentable. Il permet d'obtenir notamment des vernis sur des joints plats, notamment des joints de culasse et en particulier sur des joints de culasse métalliques de type multifeuilles MLS, présentant un bel aspect (absence de bulles et satisfaisant aux qualités requises d'antiadhérence d'étanchéité et de compressibilité. En outre, ce vernis réticulé possède de bonnes propriétés mécaniques, une résistance à l'abrasion, une tenue thermique, une tenue aux huiles et plus généralement aux produits agressifs tels que les liquides de refroidissement, tout à fait satisfaisantes.

Selon un mode préféré de mise en oeuvre du procédé selon l'invention, le support est un joint de culasse métallique, de préférence un joint de culasse multifeuilles métalliques de type MLS.

Il est avantageux dans le cadre de ce mode préféré de mise en oeuvre qu'il soit prévu selon le procédé de former un revêtement sur au moins l'une des faces d'au moins l'une des feuilles composant le joint de culasse multifeuilles métalliques, ce revêtement étant de préférence appliqué sur les deux faces externes du joint multifeuilles.

En pratique, il est préférable que chacune des feuilles du joint soit revêtue d'un revêtement silicone réticulé par activation photochimique et/ou thermique et/ou sous faisceau d'électrons à partir d'une composition ABC contenant éventuellement D et/ou E et/ou F et/ou G et/ou H, sur ses deux faces.

En entrant dans le détail sur la nature des différents constituants de la composition silicone de traitement mis en oeuvre dans le procédé selon l'invention, on précisera s'agissant des POS A que les motifs fonctionnels compris dans les groupements GFR, portés par les siliciums, sont sélectionnés dans le groupe de motifs fonctionnels suivants :

- une fonction éthyléniquement insaturée et activée comme (méth)acrylique, (méth)acrylate et alcényléther,
- époxyde,
- oxéthane.
- leurs mélanges.

En ce qui concerne le diluant C, les groupements GFR sont portés par des atomes de carbone ou de silicium et ils comprennent des motifs fonctionnels qui sont sélectionnés dans le groupe des motifs cités dans le paragraphe précédent. A noter que les GFR du diluant C peuvent être identiques ou différents des GFR du (ou des) POS A. En ce qui concerne le diluant C et les groupements optionnels GFS, ils sont portés là aussi par des atomes de carbone ou de silicium du diluant C, et ils comprennent des motifs fonctionnels qui sont sélectionnés dans le groupe des motifs suivants :

- hydroxy,
- alcoxy,
- carboxyle,
- leurs mélanges.

Plus préférentiellement encore, les POS A sont des époxysilicones et/ou des vinyléthersilicones qui sont :

- soit linéaires ou sensiblement linéaires et constitués de motifs de formule (I), terminés par des motifs de formule (II),
- soit cycliques et constitués par des motifs de formule (II),



formules dans lesquelles :

- les symboles R^3 sont semblables ou différents et représentent :
 - soit un radical hydroxy,
 - soit un radical alkyle linéaire ou ramifié en $\text{C}_1\text{-C}_{18}$, éventuellement substitué, avantageusement par un ou des halogènes et/ou un radical

hydroxy, les radicaux alkyles éventuellement substitués préférés étant : méthyle, éthyle, propyle, octyle et 3,3,3 trifluoropropyle,

- soit un radical alcényle en C₂-C₈,
- soit un radical cycloalkyle en C₅-C₈, éventuellement substitué,
- soit un radical aryle ou aralkyle, éventuellement substitué :
 - notamment par des halogènes et/ou des alcoyles,
 - les radicaux phényle, xyle, tolyle et dichlorophényle étant tout particulièrement sélectionnés,
- et, plus préférentiellement encore, au moins 60 % molaire des radicaux R³ étant des méthyles,

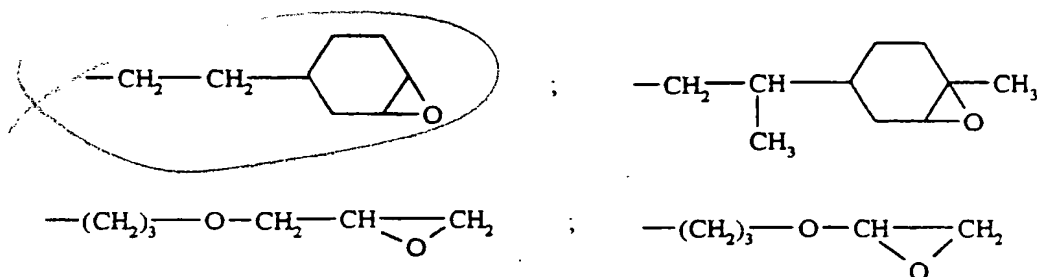
• les symboles Z sont semblables ou différents et représentent :

- soit le radical R³,
- soit un groupement GFR correspondant à un reste époxyde ou vinyléther relié au silicium par l'intermédiaire d'un radical divalent contenant, avantageusement, de 2 à 20 atomes de carbone et comportant éventuellement un hétéroatome,

l'un au moins des symboles Z correspondant à un groupement GFR.

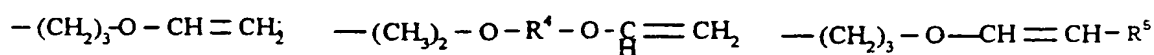
Comme exemples de groupements organofonctionnels GRF du type époxy, on peut citer ceux de formule suivante :

20



S'agissant des groupements organofonctionnels GRF du type vinyléther, on peut mentionner, e. g., ceux contenus dans les formules suivantes :

25



avec R⁴ =

- alkylène linéaire ou ramifié en C₁-C₁₂, éventuellement substitué,
- ou arylène, de préférence phénylène, éventuellement substitué, de préférence par un à trois groupements alkyles en C₁-C₆ ;

30

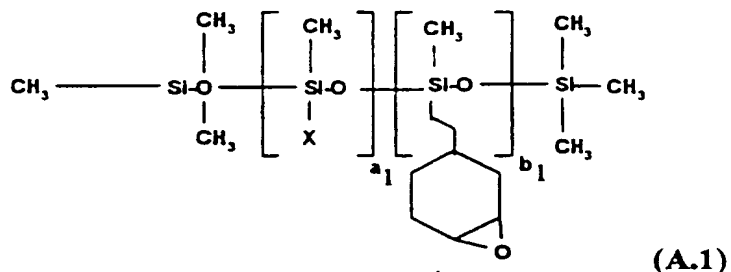
avec R⁵ = alkyle linéaire ou ramifié en C₁-C₆.

Les polyorganosiloxanes époxy ou vinyloxyfonctionnels préférés sont décrits notamment dans les brevets DE-A-4 009 889 ; EP-A-0 396 130 ; EP-A-0 355 381 ; EP-A-0 105 341 ; FR-A-2 110 115 ; FR-A-2 526 800.

Les polyorganosiloxanes époxy fonctionnels peuvent être préparés par réaction d'hydrosilylation entre des huiles à motifs Si-H et des composés époxyfonctionnels, tels que par exemple le vinyl-4 cyclohexèneoxyde, l'allylglycidyléther.

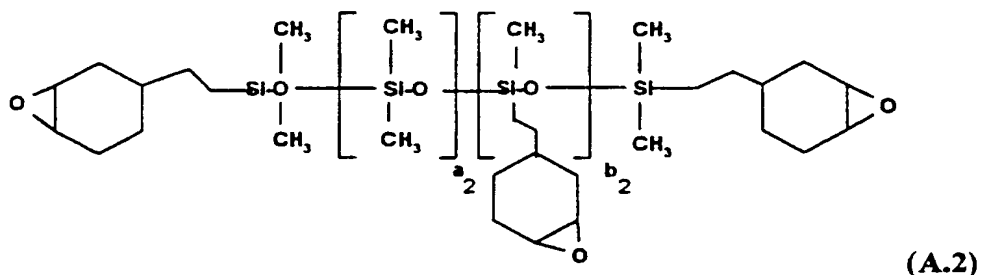
Les polyorganosiloxanes vinyloxyfonctionnels peuvent être préparés par réaction d'hydrosilylation entre des huiles à motifs Si-H et des composés vinyloxyfonctionnels, tels que par exemple l'allylvinyléther, l'allylvinyloxyéthoxybenzène.

Plus préférentiellement encore, les POS A sont des époxysilicones de formules (A.1), (A.2) et (A.3) suivantes :



15

avec X = CH₃ ; phényle ; cycloalkyle C₅ - C₈ ; alkyle C₁-C₁₈ ; alcényle C₂ - C₈ ; -OH ; H ; -CH₂-CH₂-CH₂-OH ; -CH₂-CH₂-CF₃ ; -(CH₂)_n-CF₃, n = 1 à 20 ;



20 - a₁, a₂ et b₁, b₂ étant définis comme suit dans ces formules (A.1) et (A.2)

$$1 \leq a_1, a_2$$

$$1 \leq b_1, b_2$$

de préférence

$$1 \leq a_1, a_2 \leq 5\,000$$

$$1 \leq b_1, b_2 \leq 500$$

et plus préférentiellement

encore

$$1 \leq a_1, a_2 \leq 1\,000$$

$$1 \leq b_1, b_2 \leq 100 ;$$

25 - a₂, b₂ étant = 0 dans la formule (A.2) pour donner le disiloxane époxydé (A.3)

Selon une autre caractéristique avantageuse de l'invention, le ou les POS (A) a (ont) une viscosité η (exprimée en mPa.s à 25° C) comprise entre :

→ 100 et 10.000,

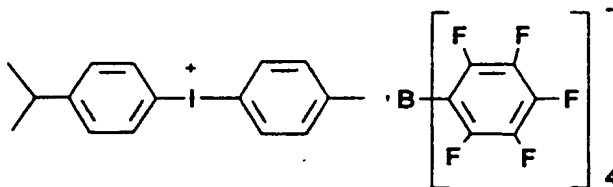
→ de préférence 200 et 5.000,

5 → et plus préférentiellement encore entre 300 et 3.000.

Ces valeurs de viscosité concernent aussi bien les POS linéaires que les POS cycliques susceptibles d'être mis en oeuvre conformément à l'utilisation selon l'invention. La viscosité dynamique à 25° C, de tous les polymères silicones considérés dans le présent exposé, peut être mesurée à l'aide d'un viscosimètre
10 BROOKFIELD, selon la norme AFNOR NFT 76 102 de février 1972. La viscosité dont il est question dans le présent exposé est la viscosité dynamique à 25° C, dite "Newtonienne", c'est-à-dire la viscosité dynamique qui est mesurée, de manière connue en soi, à un gradient de vitesse de cisaillement suffisamment faible pour que la viscosité mesurée soit indépendante du gradient de vitesse.

15 Conformément à l'invention, il est parfaitement envisageable de mettre en oeuvre un mélange de différents POS A à motifs de formule (I) et (II), tels que définis ci-dessus (linéaires et/ou cycliques).

Suivant une caractéristique préférée de l'invention, les amorceurs B sont e.g. : les borates d'onium décrits dans la demande de brevet européen
20 EP-A- 0 562 922 ou dans la demande PCT/WO-A- 98/29498 (dont les contenus sont intégralement incorporés au présent exposé par référence). Plus précisément encore, on peut mettre en oeuvre en pratique l'amorceur de formule suivante :



25 En pratique, les amorceurs de l'utilisation suivant l'invention sont préparés de manière très simple par dissolution du borate d'onium ou de complexe organométallique, de préférence d'onium, se présentant sous forme solide (poudre) dans un solvant.

Selon une alternative concernant le borate d'onium, ce dernier peut être préparé directement dans le solvant, à partir d'un sel (e.g. chlorure) du cation
30 (iodonium) et d'un sel (par exemple de potassium) de l'anion borate.

Sans sortir pour autant du cadre de la présente invention, on mentionnera que l'amorceur (PA) peut être employé en solution dans un solvant organique, de préférence choisi parmi les solvants donneurs de protons et plus préférentiellement encore parmi le groupe suivant : alcool isopropylique, alcool benzylique, diacétone-

alcool, lactate de butyle, esters, et leurs mélanges. Comme cela est revendiqué dans le brevet français N° 2 724 660, les solvants organiques donneurs de protons et à caractère aromatique (alcool benzylique), se comportent comme des accélérateurs de réticulation. Il est donc avantageux de s'en servir pour mettre en solution, le photoamorceur.

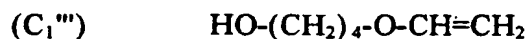
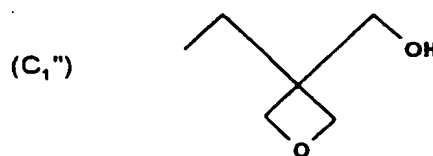
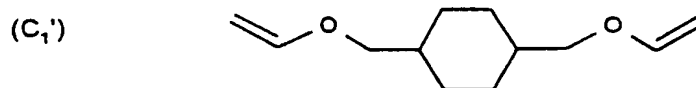
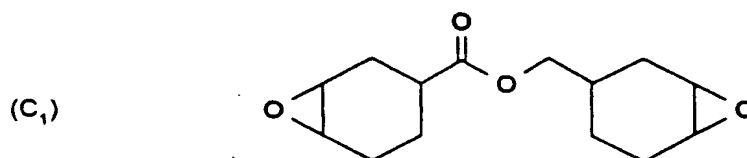
Il convient de préciser que par quantité catalytique efficace de PA, on entend, au sens de l'invention, la quantité suffisante pour amorcer la réticulation.

Dans la mesure où comme indiqué supra, l'amorceur est dissous dans un solvant polaire, ledit solvant est utilisé en quantité telle que le titre de la solution obtenue en amorceur soit compris entre 1 et 50 % en poids, de préférence entre 10 et 30 % en poids, et plus préférentiellement encore entre 15 et 25 % en poids.

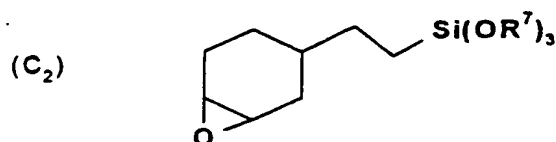
L'incorporation du PA en solution dans la composition comprenant le POS à teneur molaire en GRF donnée, se fait à raison de 0,01 à 10 % en poids de PA par rapport au(x) POS A, de préférence 0,1 à 5 % en poids et plus préférentiellement de l'ordre de 0,2 à 2 % en poids.

Concernant le ou les diluants réactifs C, il est (ou ils sont) choisi(s) de préférence :

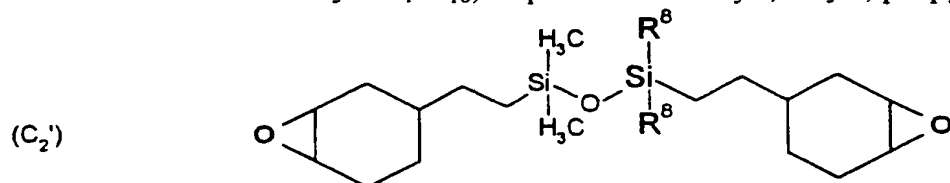
→ parmi les composés organiques non organosiliciques (C_1) à groupements réactifs GFR + éventuellement GFS ayant les formules suivantes :



→ et/ou parmi les composés organosiliciques (C_2) à groupements réactifs GFR + éventuellement GFS ayant les formules suivantes :



avec R^7 = alkyle C_1 - C_{10} , de préférence méthyle, éthyle, propyle,



avec R^8 représentant indépendamment un alkyle en C_1 - C_{10} , de préférence un méthyle.

5 Ce diluant réactif C est constitué de petites molécules réticulables aptes à réagir entre elles et/ou avec les groupements GFR des POS A, par l'intermédiaire de leurs groupements fonctionnels GFR + éventuellement GFS. Ces composés diluants réactifs C forment ainsi des réseaux de réticulation qui peuvent être au moins en partie interpénétrés avec les réseaux de réticulations formés après réaction des GFR des
10 POS A. Ces diluants réactifs C ont vocation à amener de la fluidité à la composition liquide non réticulé mis en oeuvre dans le procédé selon l'invention. Ce sont des abaisseurs de viscosité qui facilitent la manipulation de la composition liquide destinée à être appliqué sur le joint de culasse en particulier le joint de culasse MLS avant réticulation, de préférence sous UV, pour former un film.

15 Suivant une disposition préférée du procédé selon l'invention, le diluant C est choisi de telle sorte qu'il présente une température d'ébullition $\theta_{éb} \geq 100^\circ\text{C}$, de préférence $100^\circ\text{C} \leq \theta_{éb} \leq 300^\circ\text{C}$ à pression atmosphérique normale et une viscosité à 25°C $\eta \leq 100\text{ mPa.s}$, de préférence $1 \leq \eta \leq 100\text{ mPa.s}$.

20 Concernant le pigment D, on met en oeuvre conformément au procédé selon l'invention un pigment noir et plus préférentiellement encore du noir de carbone. Le noir de carbone préféré est celui présentant une faible granulométrie, avantageusement une granulométrie moyenne inférieure à 100 nanomètres et/ou ayant un caractère neutre ou acide, le pH étant compris avantageusement entre 1 et 7.

25 A titre d'exemples, on peut citer les noir de carbones commerciaux suivants : Mogul L, Regal 400R ou Regal 660 R commercialisés par CABOT, et les produits Spécial 250 ou Printex 75 commercialisés par DEGUSSA.

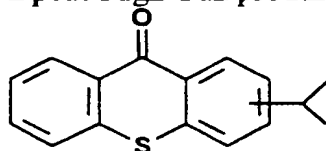
Il est préférable de mettre en oeuvre le noir de carbone à un taux compris entre 0,1 et 5 % en poids, et plus préférentiellement compris entre 0,5 et 2 % en poids par rapport aux POS A.

30 L'invention n'est pas limitée à l'emploi du noir de carbone comme pigment, il est concevable de mettre en oeuvre des pigments de couleur différentes comme par exemple le dioxyde de titane, la phtalocyanine, la benzimidazolone, les naphtholes, les diazopirazolones, les pigments jaunes diarylides ou monoarylides.

Les éventuelles charges E sont des charges siliceuses comme par exemple des silices de combustion traitées à l'hexaméthylcyclotérasiloxane ou à l'octaméthylcyclotérasiloxane. La surface spécifique de ces silices de combustion ainsi traitées varie classiquement dans l'intervalle de 100 à 400 m²/g. La silice de
 5 précipitation est un autre exemple de charge siliceuse E que l'on peut mettre en oeuvre dans le procédé selon l'invention. Hormis ces charges siliceuses, on peut utiliser aussi des charges constituées par : des fibres synthétiques (polymères) ou naturelles broyées ; des fibres minérales ou des poudres de carbure de silicium, d'oxycarbure de silicium, de nitrocarbure de silicium ; du carbonate de calcium ; du
 10 talc ; de l'argile ; ou du dioxyde de titane. De préférence, les éventuelles charges sont des charges siliceuses à base de silice de combustion et/ou de silice de précipitation.

Concernant les éventuels photosensibilisateurs F, ils peuvent être sélectionnés parmi les produits (poly)aromatiques -éventuellement métalliques- et les produits hétérocycliques, et de préférence dans la liste de produits suivants :
 15 phénothiazine, tétracène, pérylène, anthracène, diphenyl-9,10-anthracène, thioxanthone, benzophénone, acétophénone, xanthone, fluorénone, anthraquinone, 9,10-diméthylanthracène, 2-éthyl-9,10-diméthoxyanthracène, 2,6-diméthyl-naphtalène, 2,5-diphényl-1-3-4-oxadiazole, xanthopinacol, 1,2-benzanthracène, 9-nitro-anthracène, et leurs mélanges.

20 Plus spécialement, il peut s'agir d'un produit à base de thioxanthone :



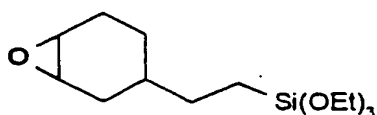
Il est préférable conformément à l'invention de stabiliser la formulation mise en oeuvre par un inhibiteur G aminé. L'agent aminé utilisable peut être une amine linéaire secondaire ou tertiaire, ou une amine cyclique encombrée stériquement de
 25 type "HALS" comprenant par exemple, dans sa structure, au moins un reste pipéridinyle N-alkyl substitué. Comme exemples d'agents aminés, on peut citer ceux décrits dans la demande de brevet PCT/WO-A-98/07798 ; le contenu de cette demande est d'ailleurs intégralement incorporé au présent exposé par référence. Les amines cycliques encombrées de type "HALS" conviennent bien.

30 La composition silicone liquide non réticulée mise en oeuvre dans le procédé selon l'invention, peut également comprendre un promoteur d'adhérence H, de préférence choisi parmi les silanes alcoxylés et/ou époxydés et leurs mélanges.

A titre d'exemples de promoteurs H, on peut citer :

- le 5,6-époxy-3-éthylcyclohexyltriéthoxysilane de formule :

21



- ou bien encore le 3-glycidoxypropyle triméthoxysilane (GLYMO) :



5 - ou bien encore le vinyltriméthoxysilane (VTMO) de formule :



10 Selon une variante avantageuse du procédé conforme à l'invention
préalablement à l'étape 1, on enduit le support à revêtir à l'aide d'un primaire
d'adhérence de préférence du type de ceux comprenant au moins un composé choisi
dans le groupe comportant :

- 15 - des silanes alcoylés porteurs d'au moins une insaturation
éthylénique et/ou d'au moins une fonction époxyde, de préférence
le triméthoxysilane de γ -glycidoxypropyle (GLYMO) et/ou le
triméthoxysilane de γ -méthacryloxypropyle et/ou le
vinyltriméthoxysilane (VTMO) ;
- des (méth)acrylates de préférence le polyméthacrylate de méthyle,
- 20 - des chélates et/ou des alcoxydes métalliques, de préférence les
titanates d'alkyle, et plus préférentiellement encore le titanate de
butyle ou de propyle ;
- des compositions silicones réticulables et précurseurs d'élastomères
silicones, de préférence de type élastomères silicones RTV de
polyaddition.

25 Dans le cadre d'un primaire d'adhérence consistant dans une composition
de type élastomères silicones RTV de polyaddition, on peut utiliser les compositions
appartenant aux groupes (i), (2i) et (3i) tels que définis ci-après :

- (i) composition élastomère silicone d'enduction de type RTV comprenant :
au moins un POS I de type SiVi ; au moins un POS II de type SiH ; un
30 catalyseur d'hydrosilylation au platine III ; un promoteur d'adhérence IV
comportant au moins un organosilane alcoylé IV.1 contenant par
molécule au moins un groupe vinyle (vinyltriméthoxysilane), au moins
un composé IV.2 organosilicié comportant au moins un radical époxy

- 5 (3-glycidoxypropyl triméthoxysilane GLYMO) et au moins un chélate IV.3 de métal M et/ou un alcoxyde métallique (titanate de butyle) ; éventuellement une charge minérale ; éventuellement au moins un inhibiteur de réticulation ; éventuellement au moins une résine polyorganosiloxane ; et éventuellement des microsphères creuses organiques ou minérales. Ces compositions silicones sont décrites dans les demandes de brevets FR-A-2.719.598 , WO-A-98/05723 et WO-A-99/02.592 ;
- 10 (ii) élastomère silicone RTV de polyaddition obtenu à partir d'une composition comprenant des POS I de type SiVi et des POS II de type SiH, ainsi qu'une charge particulaire obtenue par traitement à l'aide d'un agent de compatibilisation introduit dans le milieu de préparation :
- 15 • d'une part, avant et/ou sensiblement simultanément à la mise en présence d'une partie de l'huile silicone mise en œuvre avec une partie de la charge particulaire, cette introduction d'agent de compatibilisation s'opérant en une ou plusieurs fois pour une fraction d'agent de compatibilisation représente au plus 8 % en poids sec de la charge totale particulaire ;
 - 20 • et, d'autre part, après cette mise en présence POS / charge. L'agent de compatibilisation est l'hexaméthylidisilane HMDZ. L'huile SiVi est une polydiméthylsiloxane α,ω -dihydrogène et une huile PDMS polyhydrogène. Cette composition élastomère (ii) RTV réticulable par polyaddition et comprenant une charge particulaire compatibilisée de manière particulière à l'HMDZ, est décrite en détail dans la demande de brevet WO-A-98/58.997 ;
- 25 (3i) revêtement élastomère silicone RTV réticulé par polyaddition et obtenu à partir d'une composition comprenant :
- (1) au moins un polyorganosiloxane présentant, par molécule, au moins deux groupes alcényles, en C₂-C₆ liés au silicium (e.g. PolyDiméthylSiloxane (PDMS- α,ω vinylée) ;
 - 30 (2) au moins un polyorganosiloxane présentant, par molécule, au moins deux atomes d'hydrogène liés au silicium (e.g. PDMS α,ω dihydrogène et PDMS polyhydrogène),
 - (3) une quantité catalytiquement efficace d'au moins un catalyseur, composé d'au moins un métal appartenant au groupe du platine,
 - (4) un promoteur d'adhérence ternaire consistant en :
 - 35 (4.1.) au moins un organosilane alcoxylé contenant, par molécule, au moins un groupe alcényle en C₃-C₆, (e.g. : triméthoxysilane γ méthacryloxypropylé)

- (4.2.) au moins un composé organosilicié comprenant au moins un radical époxy, (e.g. : triméthoxysilane de γ glycidoxypropyle)
- (4.3.) au moins un chélate de métal M et/ou un alcoxyde métallique de formule générale : $M(OJ)_n$, avec n = valence de M et J = alkyle linéaire ou ramifié en C_1-C_8 ,
M étant choisi dans le groupe formé par : Ti, Zr, Ge, Li, Mn, Fe, Al et Mg (e.g. : titanate de butyle).
- (5) une charge siliceuse renforçante traitée in situ par un agent de compatibilisation (e.g. : HMDZ) en présence de polyorganosiloxane (1),
- (6) un polyorganosiloxane qualifié d'allongeur et présentant des motifs siloxyles terminaux à fonctions hydrogène,
- (7) éventuellement un neutralisant,
- (8) éventuellement un inhibiteur de réticulation et/ou autre(s) additif(s) en usage dans ce type de compositions (e.g. : éthylnylcyclohexanol),
- (9) et éventuellement des charges microsphériques creuses inorganiques expansées ou expansibles.

Les compositions selon (3i) sont décrites dans la demande de brevet français déposée le 23 décembre 1998 sous le n° d'enregistrement national 98/16510.

L'application d'une couche de primaires sur le support constitué par le joint plat, notamment par le joint de culasse, permet d'améliorer l'adhésion du revêtement silicone sélectionné conformément à l'invention.

S'agissant des compositions de primaires comprenant des silanes alcoxylés tels que le GLYMO ou le VTMO, il est possible, lorsque l'on souhaite appliquer des couches dont l'épaisseur se rapproche de l'échelle moléculaire, c'est-à-dire une épaisseur inférieure à 1 μm , de les utiliser pour l'application sous forme de solution dans un solvant organique, de préférence un alcool, un éther ou une cétone, cette dernière étant particulièrement préférée. Comme exemple de cétone adapté comme solvant de primaire, on peut citer la méthyléthylcétone (MEK). Les concentrations en silane alcoxylés des compositions de primaires sous forme de solution, sont comprises entre 0,1 et 10, de préférence entre 0,1 et 5 et plus préférentiellement encore entre 0,5 et 2 %.

Il est possible d'avoir recours à d'autres additifs connus dans ce genre d'application des compositions silicones réticulables par voie cationique. A ce propos, on peut évoquer non limitativement :

- les modulateurs d'adhérence (résine ou polymère linéaire silicone portant par exemple des fonctions vinylépoxyvinyléther ou alcool) e.g. ceux divulgués dans la demande de brevet européen N° 0 738 769 ;
- un ou plusieurs accélérateurs de polymérisation et/ou réticulation de préférence choisis parmi les esters d'acide carboxylique hydroxylés liquides à température ambiante.

En pratique, l'application de la composition silicone non réticulée sur le support joint plat, notamment joint de culasse, est réalisé par tout moyen connu et approprié comme par exemple les techniques à la racle ou au cylindre d'enduction.

Avantageusement le taux de dépôt est compris entre 2,5 et 250 g/m² de surface à enduire, et de préférence entre 5 et 100 g/m².

Selon une modalité préférée, la réticulation de la composition appliquée sur le support est réalisé par un apport d'énergie qui est fournie par un rayonnement UV pris seul ou en association avec un rayonnement infra-rouge (IR).

Ce rayonnement UV présente une longueur d'onde comprise, par exemple, entre 200 et 400 nanomètres, de préférence entre 254 et 360 nanomètres. Le rayonnement IR présente une longueur d'onde comprise, par exemple, entre 1 et 10 µm de préférence entre 1 et 4 µm. La durée des radiations peut être courte, elle est généralement inférieure à 1 s. Pour les très faibles épaisseurs de revêtement, elle est même de l'ordre de quelques centièmes de seconde.

Conformément à l'invention, on observe que la réticulation effectuée est excellente, même en l'absence de tout chauffage.

En outre il va de soi qu'on peut régler le temps de durcissement, notamment par le nombre de lampes UV + éventuellement IR utilisées par la durée d'exposition aux UV + éventuellement IR et par la distance entre la composition et la (ou les) lampe(s) UV + éventuellement IR.

Concernant les supports joints de culasse métallique de type joints multifeuilles MLS, les taux de dépôt sont compris entre 10 et 50 g/m².

Le procédé selon l'invention est avantageux en ce qu'il ne requiert peu ou pas de solvant organique. Il en résulte une pollution et une économie notable. En outre, la réticulation est rapide, ce qui permet d'obtenir de hautes productivités. Par ailleurs, le mode d'activation de la réticulation n'est pas progressive pour une majorité de support et ne nécessite pas une grande consommation énergétique. Enfin et surtout, la simplicité du procédé sur le plan méthodologique et sur le plan du dispositif limite significativement le coût des investissements industriels nécessaires pour les fabricants de joints de culasse.

On rappellera également que le procédé selon l'invention permet la sélection d'une composition silicone liquide précurseur appropriée, permet d'obtenir les revêtements pour interface bloc *moteur/culasse* qui sont anti-adhérents, qui sont parfaitement du support de préférence métallique constitué par le joint de culasse, qui sont étanches et qui ont des propriétés mécaniques de dureté et de résistance à la rayure excellente, qui résiste aux solvants et aux fluides moteurs et enfin qui sont stables à la température.

Les exemples qui suivent permettront de mieux comprendre le procédé selon l'invention et mettent en lumière tous les avantages et les variantes de mise en oeuvre dudit procédé.

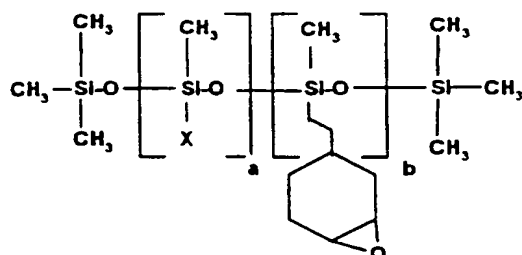
EXEMPLES

PRODUITS MIS EN OEUVRE

On réalise des formulations de vernis photoréticulables à partir des polymères et composés suivants :

A/ Polyorganosiloxanes:

On utilise des polymères de formule :

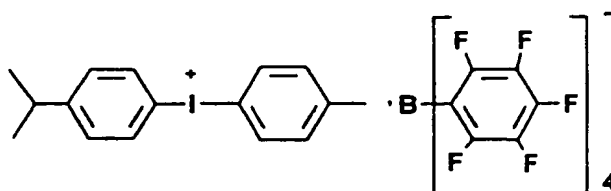


20 A_1 / : $x=CH_3$; $a=70$; $b=7$

A_2 / : $x=CH_3$; $a=444$; $b=35$

B/Amorceur :

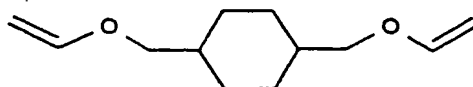
On utilise un composé de formule :



25 Cet amorceur B est sous forme d'une solution à 18 % en poids dans l'alcool isopropylique.

C/ Diluant réactif :

On utilise un composé de formule :



5

D/ Pigment :

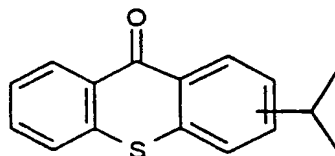
On utilise un pigment noir du type noir de carbone, commercialisé par la société DEGUSSA sous la dénomination Spécial 250.

10 E/Charge minérale :

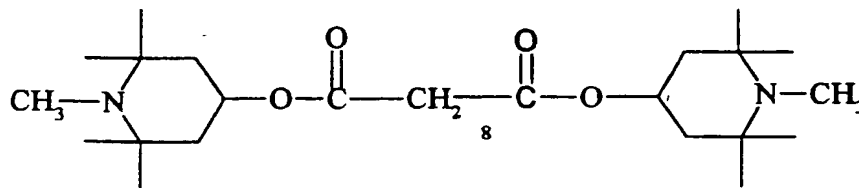
On utilise une silice de combustion traitée à l'octaméthylcyclotétrasiloxane (silice ayant une surface spécifique de 300 m²/g).

F/ Photosensibilisateur :

15 On utilise l'isopropylthioxanthone de formule :

**G - Stabilisateur :**

20 On utilise le composé aminé de formule :



Dans les exemples qui suivent on décrit l'obtention d'une formulation directement exploitable pour la réalisation de joints de culasse multifeuilles.

Préparation

- 1 - Sous agitation le noir de carbone D est incorporé dans l'huile silicone époxydée A1 jusqu'à obtention d'une dispersion homogène (30 min).
 - 2 - Cette dispersion est ensuite passée au broyeur.
 - 5 3 - Sous agitation, on incorpore progressivement la silice E à l'huile silicone époxydée A2.
 - 4 - Toujours sous agitation on charge le 1,4-cyclohexanediméthanoldivinyléther = diluant réactif C.
 - 5 - On charge enfin sous agitation la base pigmentaire préparée aux étapes 1 et 2,
 - 10 puis l'amorceur B et le photosensibilisateur F et on agite vigoureusement 15 minutes supplémentaires.
 - 6 - On stocke la composition liquide dans un récipient à l'abri de la lumière.
- Le stabilisateur G est incorporé au préalable dans l'huile silicone époxydée A1.

15 EXEMPLE 1

On réalise un revêtement de plaque MLS de type acier ou inox.

A l'aide de la technique de la barre de Meyer, on a étalé en un passage une quantité de 15 g/m² de la composition suivante :

- A₁ - 30 parts en poids,
- 20 - A₂ - 36 parts en poids,
- B - 3 parts en poids,
- C - 20 parts en poids,
- D - 1 part en poids,
- E - 10 parts en poids,
- 25 - F - 0,0198 part en poids,
- G - 0,004 part en poids.

Les supports métalliques (acier ou inox) sont préalablement primairisés par une solution de glycidylpropyl triméthoxysilane (GLYMO) à 1 % en poids dans la méthyléthylcétone et chauffés à 200°C pendant 30 minutes. La face enduite est

30 irradiée à une vitesse de 10 m/min, à l'aide d'une lampe UV au mercure dopé au gallium de 120 W/cm de puissance. Le revêtement de coloration noire est adhérent sur le support, résistant à la température, aux huiles moteurs ainsi qu'au liquide de refroidissement (cahier des charges constructeurs) et présente une bonne résistance aux solvants ainsi qu'au scratch test.

EXEMPLE 2

On réalise un revêtement de plaque MLS de type acier ou inox.

On applique de la même façon que pour l'exemple 1 : 30 g/m² de la même formule que pour l'exemple 1.

- 5 L'ensemble des propriétés mesurées sont rassemblées dans le tableau suivant :

Caractéristiques	Exemple 1	Exemple 2
Epaisseur	15 µm	30 µm
Couleur	Noir	noir
Conditions de réticulation	Réticulation UV	réticulation UV
Vitesse max.	10 m/min	10 m/min
Résistance solvant MEK (1) (Méthyléthycétone)	> 200	> 200
Dureté Shore A (2)	70	70
Adhésion sur métal	primaire	primaire
Propriétés d'anti-adhérence (3)	0,195	0,205
Scratch test (4)	60 g	120 g
Test "Crosshatch" (5) Résistance en température (70h/200°C) Résistance aux huiles (70h/150°C) Résistance au liquide de refroidissement (70 /100°C)	Crosshatch 0-1 Crosshatch 1 Crosshatch 4	Crosshatch 0-1 Crosshatch 1 Crosshatch 4

- (1) Résistance à la MEK : on mesure la résistance au solvant du revêtement obtenu par séchage de films de 12 µm sur une barre d'enduction manuelle de référence n° 2 de la société Erichsen, en notant le nombre d'aller-retours nécessaires effectués à l'aide d'un chiffon imbibé de solvant pour désagréger la couche de revêtement après 24 heures de séchage.
- (2) La mesure de la dureté Shore A est réalisée selon les indications de la norme DIN 53505.
- 10 (3) Le test d'anti-adhérence est réalisé selon les indications de la norme ASTM F 607-84. Dans ce test, on mesure (notamment) la contrainte à la rupture, en MPa, au moment du décollement de deux surfaces revêtues après compression 72 h à 120°C.
- 15

- (4) Le Scratch test consiste à mesurer l'aptitude du revêtement à être rayée par une pointe diamant lestée par des poids d'ordre croissant. Ce test est réalisé selon les indications de la norme AFNOR NFT 51-113 (août 1976).
- 5 (5) Le test "Crosshatch" consiste à rayer le revêtement en effectuant un quadrillage avec un peigne, puis à observer l'état de surface après collage et décollage d'un ruban adhésif sur le support ; si aucun écaillage ne s'est produit l'état de surface est indicé "0" ; si l'écaillage représente plus de 65 % de la surface du quadrillage, l'état de la surface est indicé "5". Ce test est réalisé après conditionnement des échantillons en température, dans l'huile chaude ainsi que
- 10 dans du liquide de refroidissement. Ce test est réalisé selon les indications de la norme AFNOR NF T 30-038. Le ruban adhésif utilisé est un ruban adhésif de type silicone PSA.

15

20

25

30

35

REVENDICATIONS :

1 - Procédé de réalisation d'imprégnation et/ou de revêtement anti-adhérent et étanche mis en œuvre à l'interface *bloc moteur/culasse* de moteurs et appliqué notamment sur des joints plats, en particulier des joints de culasse,

5 caractérisé en ce qu'il consiste essentiellement :

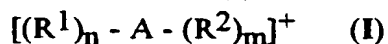
1 - à mettre en œuvre une composition silicone comprenant :

-A- 100 parties en poids d'au moins un polyorganosiloxane (POS) réticulable par voie cationique et/ou radicalaire et par l'intermédiaire de groupements fonctionnels de réticulation (GFR), ces GFR étant identiques ou différents entre eux et étant choisis parmi ceux comprenant au moins un motif fonctionnel de nature hétérocyclique ayant un ou plusieurs atomes électrodonneurs et/ou parmi ceux éthyléniquement insaturés et substitués par au moins un atome électrodonneur qui augmente la basicité du système π ;

15 - B - de 0,01 à 10 parties en poids d'au moins un sel amorceur (PA) formé par un borate d'onium d'un élément des groupes 15 à 17 de la classification périodique [Chem. & Eng. News, vol 63, N° 5, 26 du 4 Février 1985] ou d'un complexe organométallique d'un élément des groupes 4 à 10 de la classification périodique (même référence),

20 \square l'entité cationique dudit borate étant choisie parmi :

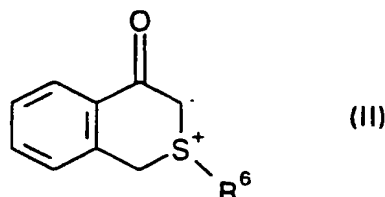
(1) - les sels d'onium de formule (I) :



formule dans laquelle :

- 25 • A représente un élément des groupes 15 à 17 ;
- R^1 représente un radical aryle carbocyclique ou hétérocyclique en C_6-C_{20} , ledit radical hétérocyclique pouvant contenir comme hétéroéléments de l'azote ou du soufre ;
- 30 • R^2 représente R^1 ou un radical alkyle ou alkényle linéaire ou ramifié en C_1-C_{30} ; lesdits radicaux R^1 et R^2 étant éventuellement substitués par un groupement alcoxy en C_1-C_{25} , alkyle en C_1-C_{25} , nitro, chloro, bromo, cyano, carboxy, ester, mercapto,
- n est un nombre entier allant de 1 à $v + 1$, v étant la valence de l'élément A,
- 35 • m est un nombre entier allant de 0 à $v - 1$ avec $n + m = v + 1$,

(2) - les sels d'oxoisothiochromanium possédant la formule :

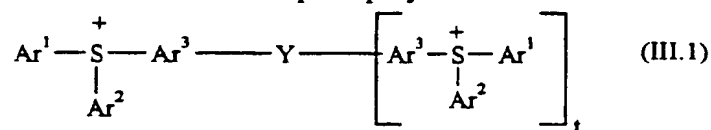


où le radical R^6 représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, en C_1 -

5 C_{20} ;

(3) - les sels de sulfonium dans lesquelles l'entité cationique comprend :

→ 3.1. au moins une espèce polysulfonium de formule III.1.

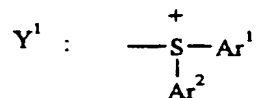


dans laquelle :

- 10 - les symboles Ar^1 , qui peuvent être identiques ou différents entre-eux, représentent chacun un radical monovalent phényle ou naphthyle, éventuellement substitué avec un ou plusieurs radicaux choisis parmi : un radical alkyle linéaire ou ramifié en $C_1 - C_{12}$, un radical alkoxy linéaire ou ramifié en $C_1 - C_{12}$, un atome d'halogène, un groupe -OH, un groupe -
- 15 COOH , un groupe ester - COO -alkyle où la partie alkyle est un reste linéaire ou ramifié en $C_1 - C_{12}$, et un groupement de formule $-\text{Y}^4 - \text{Ar}^2$ où les symboles Y^4 et Ar^2 ont les significations données juste ci-après,
- les symboles Ar^2 , qui peuvent être identiques ou différents entre eux ou avec Ar^1 , représentent chacun un radical monovalent phényle ou naphthyle, éventuellement substitué avec un ou plusieurs radicaux choisis parmi : un
- 20 radical alkyle linéaire ou ramifié en $C_1 - C_{12}$, un radical alkoxy linéaire ou ramifié en $C_1 - C_{12}$, un atome d'halogène, un groupe -OH, un groupe - COOH , un groupe ester - COO -alkyle où la partie alkyle est un reste linéaire ou ramifié en $C_1 - C_{12}$,
- 25 - les symboles Ar^3 , qui peuvent être identiques ou différents entre eux, représentent chacun un radical divalent phénylène ou naphtylène, éventuellement substitué avec un ou plusieurs radicaux choisis parmi : un radical alkyle linéaire ou ramifié en $C_1 - C_{12}$, un radical alkoxy linéaire ou ramifié en $C_1 - C_{12}$, un atome d'halogène, un groupe -OH, un groupe -
- 30 COOH , un groupe ester - COO -alkyle où la partie alkyle est un reste linéaire ou ramifié en $C_1 - C_{12}$,
- t est un nombre entiers égal à 0 ou 1,

avec les conditions supplémentaires selon lesquelles :

+ quand $t = 0$, le symbole Y est alors un radical monovalent Y^1 représentant le groupement de formule :

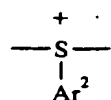


5 où les symboles Ar^1 et Ar^2 possèdent les significations données ci-avant,

+ quand $t = 1$:

⊛ d'une part, le symbole Y est alors un radical divalent ayant les significations Y^2 à Y^4 suivantes :

• Y^2 : un groupement de formule :



10

où le symbole Ar^2 possède les significations données ci-avant,

• Y^3 : un lien valentiel simple,

• Y^4 : un reste divalent choisi parmi :

15



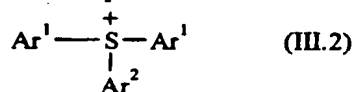
un reste alkylène linéaire ou ramifié en C_1 - C_{12} , et un reste de formule $\text{---Si(CH}_3)_2\text{O---}$,

20

⊛ d'autre part, dans le cas uniquement où le symbole Y représente Y^3 ou Y^4 , les radicaux Ar^1 et Ar^2 (terminaux) possèdent, outre les significations données ci-avant, la possibilité d'être reliés entre eux par le reste Y' consistant dans Y^1 un lien valentiel simple ou dans Y^2 un reste divalent choisi parmi les restes cités à propos de la définition de Y^4 , qui est installé entre les atomes de carbone, se faisant face, situés sur chaque cycle aromatique en position ortho par rapport à l'atome de carbone directement relié au cation S^+ ;

25

→ 3.2. et/ou au moins une espèce monosulfonium possédant un seul centre cationique S^+ par mole de cation et consistant dans la plupart des cas dans des espèces de formule :

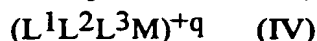


30

dans laquelle Ar^1 et Ar^2 ont les significations données ci-avant à propos de la formule (III.1), incluant la possibilité de relier directement entre eux un seul des

radicaux Ar^1 à Ar^2 selon la manière indiquée ci-avant à propos de la définition de la condition supplémentaire en vigueur quand $t = 1$ dans la formule (II), faisant appel au reste Y' ;

(4) les sels organométalliques de formule (IV) :



formule dans laquelle :

- M représente un métal du groupe 4 à 10,
- L^1 représente 1 ligand lié au métal M par des électrons π , ligand choisi parmi les ligands η^3 -alkyl, η^5 -cyclopentadiényl et η^7 -cycloheptatriényl et les composés η^6 -aromatiques choisis parmi les ligands η^6 -benzène éventuellement substitués et les composés ayant de 2 à 4 cycles condensés, chaque cycle étant capable de contribuer à la couche de valence du métal M par 3 à 8 électrons π ,
- L^2 représente un ligand lié au métal M par des électrons π , ligand choisi parmi les ligands η^7 -cycloheptatriényl et les composés η^6 -aromatiques choisis parmi les ligands η^6 -benzène éventuellement substitués et les composés ayant de 2 à 4 cycles condensés, chaque cycle étant capable de contribuer à la couche de valence du métal M par 6 ou 7 électrons π ,
- L^3 représente de 0 à 3 ligands identiques ou différents liés au métal M par des électrons σ , ligand(s) choisi(s) parmi CO et NO_2^+ ; la charge électronique totale q du complexe à laquelle contribuent L^1 , L^2 et L^3 et la charge ionique du métal M étant positive et égale à 1 ou 2 ;

▢ l'entité anionique borate ayant pour formule :



formule dans laquelle :

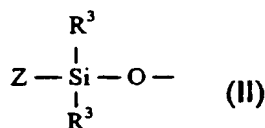
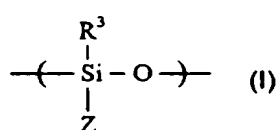
- a et b sont des nombres entiers allant pour a de 0 à 3 et pour b de 1 à 4 avec $a + b = 4$,
- les symboles X représentent :
 - * un atome d'halogène avec $a = 0$ à 3,
 - * une fonction OH avec $a = 0$ à 2,
- les symboles R sont identiques ou différents et représentent :
 - ▷ un radical phényle substitué par au moins un groupement électroattracteur et/ou par au moins 2 atomes d'halogène ce lorsque l'entité cationique est un onium d'un élément des groupes 15 à 17,

- 5
- ▷ un radical phényle substitué par au moins un élément ou un groupement électroattracteur et ce lorsque l'entité cationique est un complexe organométallique d'un élément des groupes 4 à 10,
 - ▷ un radical aryle contenant au moins deux noyaux aromatiques, éventuellement substitué par au moins un élément ou un groupement électroattracteur, quelle que soit l'entité cationique ;
- 10
- C- 1 à 50, parties en poids d'au moins un diluant réactif consistant dans un composé organique non organosilicique organosilicique ou comportant dans sa structure au moins un GFR tel que défini supra, et éventuellement au moins un groupement fonctionnel secondaire (GFS) différent d'un GFR, mais capable de réagir chimiquement avec un GFR ;
 - D- 0 à 10 parties en poids d'au moins un pigment ;
 - E- 0 à 100 parties en poids d'une charge de nature minérale ;
 - 15 -F- 0 à 10 parties en poids d'au moins un photosensibilisateur ;
 - G- 0 à 10^{-2} partie en poids d'un stabilisateur consistant dans au moins un agent aminé stabilisant ;
 - H- 0 à 5 parties en poids d'un promoteur d'adhérence ;
- 20
- 2 - à appliquer cette composition sur un support (interface bloc moteur/culasse ou joint plat de culasse), et
 - 3 - à faire réticuler la composition appliquée par activation photochimique et/ou thermique et/ou sous un faisceau d'électrons.
- 25
- 2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le support est un joint de culasse métallique.
- 30
- 3 - Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le support est un joint de culasse multifeuilles métalliques, et en ce que l'on forme un revêtement sur au moins l'une des faces d'au moins l'une des feuilles composant le joint de culasse multifeuilles métalliques.
- 35
- 4 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que les motifs fonctionnels compris dans les groupements GFR sont sélectionnés dans le groupe de motifs suivants :
- une fonction éthyléniquement insaturée et activée,
 - époxyde,
 - oxéthane

- et leurs mélanges,
et en ce que les motifs fonctionnels compris dans les groupements optionnels GFS
sont sélectionnés dans le groupe de motifs suivants :

- 5
- hydroxy,
 - alcoxy,
 - carboxyle,
 - et leurs mélanges.

- 10
- 5 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée
en ce que les POS A sont des époxy-silicones et/ou des vinyléthersilicones qui sont :
- soit linéaires ou sensiblement linéaires et constitués de motifs de formule (I),
terminés par des motifs de formule (II),
 - soit cycliques et constitués par des motifs de formule (II) :



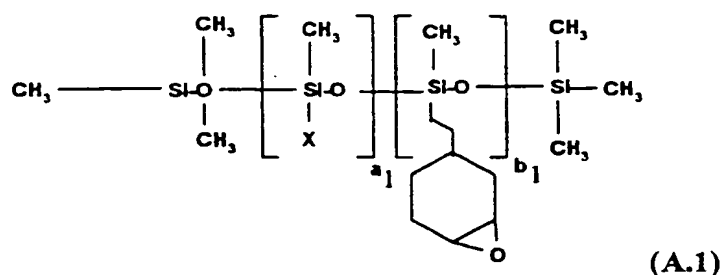
15

formules dans lesquelles :

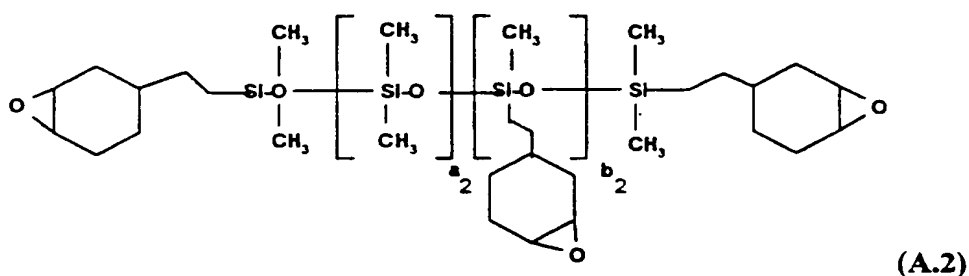
- les symboles R^3 sont semblables ou différents et représentent :
 - soit un radical hydroxy,
 - soit un radical alkyle linéaire ou ramifié en $\text{C}_1\text{-C}_{18}$, éventuellement substitué, par un ou des halogènes et/ou un radical hydroxy,
 - soit un radical alcényle en $\text{C}_2\text{-C}_8$,
 - soit un radical cycloalkyle en $\text{C}_5\text{-C}_8$, éventuellement substitué,
 - soit un radical aryle ou aralkyle, éventuellement substitué par des halogènes et/ou des alcoyles,
 - les symboles Z sont semblables ou différents et représentent :
 - soit le radical R^3 ,
 - soit un groupement GFR correspondant à un reste époxyde ou vinyléther relié au silicium par l'intermédiaire d'un radical divalent contenant de 2 à 20 atomes de carbone et comportant éventuellement un hétéroatome,
 - l'un au moins des symboles Z correspondant à un groupement GFR.
- 20
- 25
- 30

- 35
- 6 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en
ce que les POS A sont des époxy-silicones de formule (A.1), (A.2) et (A.3) :

36



avec X = CH₃ ; phényle ; cycloalkyle C₅-C₈ ; alkyle C₁-C₁₈ ; alcényle C₂-C₈ ;
 -OH; H ; -CH₂-CH₂-CH₂-OH ; -CH₂-CH₂-CF₃ ; -(CH₂)_n-CF₃, n = 1 à 20 ;



5

- a₁, a₂ et b₁, b₂ étant définis comme suit dans ces formules (A.1) et (A.2)

$$1 \leq a_1, a_2$$

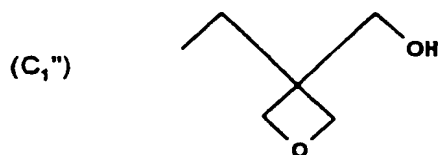
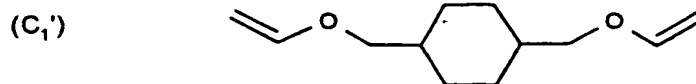
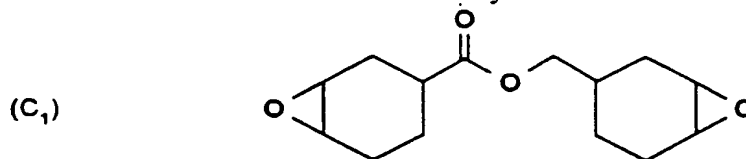
$$1 \leq b_1, b_2$$

- a₂, b₂ étant = 0 dans la formule (A.2) pour donner le disiloxane époxydé (A.3)

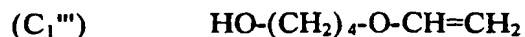
10

7 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le (ou les) diluants C réactif(s) est (sont) choisi(s) :

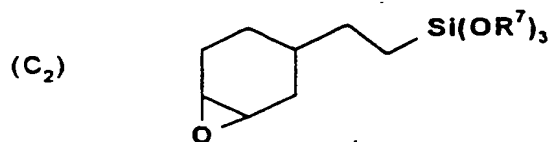
→ parmi les composés organiques non organosiliciques (C₁) à groupements réactifs GFR + éventuellement GFS ayant les formules suivantes :



15

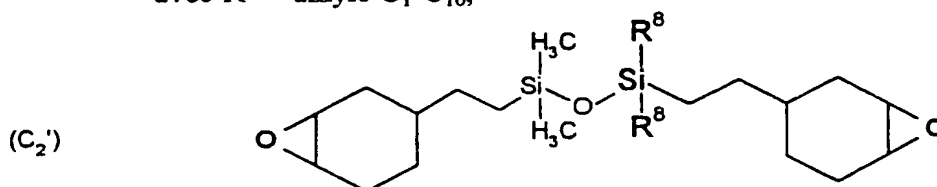


→ et/ou parmi les composés organosiliciques (C_2) à groupement réactifs GFR + éventuellement GFS ayant les formules suivantes :



5

avec $\text{R}^7 = \text{alkyle } C_1-C_{10}$,



avec R^8 représentant indépendamment un alkyle en C_1-C_{10} .

10 **8 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que le diluant (C) présente une température d'ébullition $\theta_{\text{éb}} \geq 100^\circ\text{C}$ à pression atmosphérique normale et une viscosité à 25°C $\eta \leq 100 \text{ mPa.s}$.**

15 **9 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que, préalablement à l'étape 1, on enduit le support à revêtir à l'aide d'un primaire d'adhérence du type de ceux comprenant au moins un composé choisi dans le groupe comportant :**

- des silanes alcoylés porteurs d'au moins une insaturation éthylénique et/ou d'au moins une fonction époxyde,
- des (méth)acrylates,
- des chélates et/ou des alcoxydes métalliques,
- des compositions silicones réticulables et précurseurs d'élastomères silicones.

25

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 00/01571

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08K5/00 C08K5/55 C09K3/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08K C09K F16J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, PAJ, EP0-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR 2 757 870 A (RHONE POULENC CHIMIE) 3 July 1998 (1998-07-03) cited in the application claims 1-13 page 24, line 15 - line 26 ---	1
A	WO 97 35924 A (FRANCES JEAN MARC ; ROCA ORTEGA JOSE LUIS (FR); PRIOU CHRISTIAN (FR) 2 October 1997 (1997-10-02) claims 1,6 page 11, line 9 - page 12, line 19 page 16, line 12 - line 24 ---	1
A	EP 0 522 703 A (GEN ELECTRIC) 13 January 1993 (1993-01-13) claims 1,2 ---	1
-/-		

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 September 2000

Date of mailing of the international search report

04/10/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Depijper, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 00/01571

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR 2 757 530 A (RHONE POULENC CHIMIE) 26 June 1998 (1998-06-26) claim 1	1
A	EP 0 539 234 A (THREE BOND CO LTD) 28 April 1993 (1993-04-28) claims 1-5	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 00/01571

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2757870 A	03-07-1998	AU 5769198 A BR 9714198 A EP 0948566 A WO 9829498 A JP 2000508371 T PL 334366 A	31-07-1998 28-03-2000 13-10-1999 09-07-1998 04-07-2000 28-02-2000
WO 9735924 A	02-10-1997	FR 2746407 A	26-09-1997
EP 0522703 A	13-01-1993	FI 922566 A JP 5194715 A	05-12-1992 03-08-1993
FR 2757530 A	26-06-1998	AU 5565398 A WO 9828663 A	17-07-1998 02-07-1998
EP 0539234 A	28-04-1993	JP 5125284 A DE 69218105 D DE 69218105 T US 5340847 A	21-05-1993 17-04-1997 19-06-1997 23-08-1994

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem internationale No

PCT/FR 00/01571

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 C08K5/00 C08K5/55 C09K3/10

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C08K C09K F16J

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

WPI Data, PAJ, EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	FR 2 757 870 A (RHONE POULENC CHIMIE) 3 juillet 1998 (1998-07-03) cité dans la demande revendications 1-13 page 24, ligne 15 - ligne 26	1
A	WO 97 35924 A (FRANCES JEAN MARC ; ROCA ORTEGA JOSE LUIS (FR); PRIOU CHRISTIAN (FR) 2 octobre 1997 (1997-10-02) revendications 1,6 page 11, ligne 9 - page 12, ligne 19 page 16, ligne 12 - ligne 24	1
A	EP 0 522 703 A (GEN ELECTRIC) 13 janvier 1993 (1993-01-13) revendications 1,2	1
	-/-	

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *Z* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

20 septembre 2000

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

04/10/2000

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Depijper, R

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem. Internationale No

PCT/FR 00/01571

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	FR 2 757 530 A (RHONE POULENC CHIMIE) 26 juin 1998 (1998-06-26) revendication 1	1
A	EP 0 539 234 A (THREE BOND CO LTD) 28 avril 1993 (1993-04-28) revendications 1-5	1

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demr Internationale No

PCT/FR 00/01571

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date d publication
FR 2757870	A	03-07-1998	AU 5769198 A	31-07-1998
			BR 9714198 A	28-03-2000
			EP 0948566 A	13-10-1999
			WO 9829498 A	09-07-1998
			JP 2000508371 T	04-07-2000
			PL 334366 A	28-02-2000
WO 9735924	A	02-10-1997	FR 2746407 A	26-09-1997
EP 0522703	A	13-01-1993	FI 922566 A	05-12-1992
			JP 5194715 A	03-08-1993
FR 2757530	A	26-06-1998	AU 5565398 A	17-07-1998
			WO 9828663 A	02-07-1998
EP 0539234	A	28-04-1993	JP 5125284 A	21-05-1993
			DE 69218105 D	17-04-1997
			DE 69218105 T	19-06-1997
			US 5340847 A	23-08-1994